

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-133631

(43)Date of publication of application : 06.06.1991

(51)Int.Cl.

B32B 15/06

B32B 15/08

B32B 25/08

B32B 25/14

B32B 27/34

(21)Application number : 02-270642

(71)Applicant : HUELS AG

(22)Date of filing : 11.10.1990

(72)Inventor : JADAMUS HANS  
RICHTER KLAUS-PETER  
SCHOLTEN HEINZ DR

(30)Priority

Priority number : 89 3934090 Priority date : 12.10.1989 Priority country : DE

## (54) COMPOSITE MEMBER MADE OF METAL AND RUBBER AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To automate steps by forming a composite member of a rubber obtained by vulcanizing an elastic rubber mixture of a metal, an elastic rubber containing an adhesion accelerating polyamide layer and a carboxyl group or an anhydride group, an additive, a peroxide vulcanizer, a vulcanization activator and a softener, thereby storing treated metal member without condition without sanitary problem.

CONSTITUTION: A polyamide is used as an adhesion accelerator between a metal and an elastic rubber or a rubber. As a metal component, a machine tool material made of a steel is preferably used, and its surface is pretreated by, for example, degreasing, sandblasting or phosphoric acid treating. An elastic rubber composition to be used contains 100 pts.wt. of the elastic rubber having a carboxyl group, 10 to 300 pts.wt. of an additive, 1 to 10 pts.wt. of a peroxide vulcanizer, 0.5 to 4 pts.wt. of a vulcanization activator and 0 to 150 pts.wt. of a softener. The composite member is manufactured by vulcanizing the elastic rubber brought into close contact with metal covered with a polyamide preferably under pressure. This structural member has a corrosive medium resistivity.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-133631

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)6月6日

B 32 B 15/06  
15/08  
25/08  
25/14  
27/34

N

7148-4F  
7148-4F  
8517-4F  
8517-4F  
7016-4F

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全10頁)

⑮ 発明の名称 金属およびゴムよりなる複合部材ならびにそれらの製造方法

⑯ 特 願 平2-270642

⑰ 出 願 平2(1990)10月11日

優先権主張 ⑱1989年10月12日 ⑲西ドイツ(DE) ⑳P3934090.2

㉑ 発 明 者 ハンス・ヤダムス ドイツ連邦共和国、マルル、ヘルフェステル・ストラ  
セ、8

㉒ 発 明 者 クラウス・ペーター・ ドイツ連邦共和国、マルル、エルブリツゲ ストラ  
リツヒター セ、38

㉓ 発 明 者 ハイント・シオルテン ドイツ連邦共和国、ハルテルン、レーウインケル、3

㉔ 出 願 人 ヒュールス・アクチエ ドイツ連邦共和国、デ-4370 マルル1、パウル-パウマ  
ンゲゼルシャフト ン-ストラセ、1

㉕ 代 理 人 弁理士 江崎 光好 外3名

#### 明 細 書

#### 1. 発明の名称

金属およびゴムよりなる複合部材ならびにそれ  
らの製造方法

#### 2. 特許請求の範囲

##### 1. 下記の各成分:

##### I. 金属;

##### II. 接着促進性ポリアミド層および

III. - カルボキシル基または無水物基を含有す  
る弾性ゴム100重量部、

- 添加剤10ないし300重量部、

- 過酸化合物加硫剤1ないし10重量部、

- 加硫活性化剤0.5ないし4重量部および

- 軟化剤0ないし150重量部、

よりなる弾性ゴム混合物の加硫によって得  
られたゴム、

よりなる複合部材。

2. ポリアミドが系列:PA1012、PA11、PA12およ  
びPA1212より選択されたものである請求項1に  
記載の複合部材。

3. ポリアミドが1.4ないし2.0、好ましくは1.5  
ないし1.7の比粘度を有するPA12である請求項  
2に記載の複合部材。

4. カルボキシル基または無水物基を含有する弾  
性ゴムがカルボキシル化されたEPH-、EPDM- お  
よび/ またはNBR-ゴムである請求項1ないし3  
に記載の複合部材。

5. I. 金属部分がポリアミドで被覆されたおり;  
II. 次いでゴム混合物の加硫がポリアミドで  
被覆された金属との緊密な接触の下に行われ  
る、

ことを特徴とする請求項1ないし3による複合  
部材の製造方法。

#### 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、少なくともそれぞれ金属成分およ  
びゴム成分よりなり、そして接着性ポリアミド  
層を有する複合部材ならびにそのような部材の  
製造方法に関する。

[従来の技術]

単一の材料は、対象から要求されるすべての性質に常に寄与するというわけではないことはよく知られている。例えば、高い強度、曲げ強さまたは硬度を一方においてそしてすぐれた振動減衰性、柔軟性または研磨強さを他方において兼備され得ない。一つの物体がこれらの諸性質を兼ね備えるべきであるならば、その時は数種の工作材料よりなる複合物が使用される。

この場合には、金属およびゴムを使用することが必要とされる。成分たる金属およびゴムが互いに堅く結合されている建築部材を製造するためには、今日の技術水準によれば、次のとおりに行われる：

1. 金属成分を、例えば、鑄造、プレス、切削または引き抜きによって成形する。
2. 金属成分の表面を、例えば、脱脂、砂吹き、真鍮メッキまたはリン酸塩処理によって処理する。
3. プライマーを、例えば芳香族化合物または塩素化炭化水素中の溶液から適用する。

2. それらは、環境汚染および作業場における健康に対する危険に関して考慮を要する：溶剤は、無害ではなくそして廃棄しなければならない。
3. 処理された金属成分の貯蔵可能性は、限られている。
4. 工程は、自動化されえない。

〔発明が解決しようとする問題点〕

この度、本発明者らは、一定の弾性ゴム組成物と接触せしめるに先立って金属表面をそれ自体公知の方法でポリアミドで被覆するならば、通常の接着促進剤およびプライマーを有利に省略しうることを見出した。

ポリアミドは、静電粉末塗装によるかまたは流動浸せきの方法によって適用される、ラッカーの形のポリアミドまたは押し出し被覆によって適用することも可能であるが、この方法はあまり有利ではない。適当な粉末塗装方法は、例えばヒュルス社 (Huls AG, D-4370 Marl) の1987年11月の技術文書No.5215 においてフェルトマ

4. 溶剤を、蒸発によって除去する。
5. 接着促進剤を、溶液から例えば芳香族化合物または塩素化炭化水素中の溶液から適用する。

6. 溶剤を、蒸発によって除去する。
7. そのようにして前処理された金属表面上に弾性ゴムを適用しそして加硫する。

金属および弾性ゴムまたはゴムの間の接着を促進する物質は、例えば、クレーマン (W. Klee-mann) 著「弾性加工のための混合物 (Mischungen für die Elastverarbeitung, Leipzig, 1982)」ならびに「ゴム工業のためのバイエル・ポケットブック (Bayer-Taschenbuch für Gummi-Industrie, 1963)」ならびに特に商品名「ケモシル (Chemosil)」の下にヘンケル社 (Henkel KGaA) の社内刊行物に記載されている。

公知の諸方法は、種々の理由から改良の余地がある：

1. それらは、多くの加工工程よりなることから生ずるように煩雑である。

ン (R. Feldmann) によって記載されている。被覆方法は、従来腐食に対して金属表面を保護するために用いられた；弾性ゴムに対する接着促進剤としての使用は、従来記載されているように新規である。

金属と弾性ゴムまたはゴムとの間の接着促進剤としてポリアミドを使用することは、従来の方法に比較して一連の利点を提供する：

1. 溶剤を使用しないので、生態学的ならびに衛生学的問題が生じない。
2. 接着促進性ポリアミドによって処理された金属部材は、實際上無条件に貯蔵しうる。
3. 工程は自動化されうる。

本発明による方法にとっては、下記の弾性ゴムが使用される。これらの弾性ゴムは、過酸化物または他の遊離基として作用しうる添加剤が使用されなければならない。硫黄または硫黄消費物を基礎とした加硫剤単独では、この方法に適さない。

金属成分としては、好ましくは鋼よりなる工

作材料が使用されるが、鉄またはアルミニウムまたは真鍮のような非鉄金属もまた使用される。表面は、例えば、脱脂、砂吹きまたはリン酸塩処理によって前処理される。ポリアミド粉末被覆においてしばしば必要と考えられるプライマーはここでは不必要である。

ポリアミド(PA)としては、好ましくはPA 1012、PA 11、PA 12 およびPA 1212 が使用される。1.4 ないし2.0、好ましくは1.5 ないし1.7 の(DIN 53727に記載された条件に従って測定された)m-クレゾール中における比粘度を有するPA12 が特に好ましい。ポリアミドは、粉末として使用される。粒子の直径は、200  $\mu\text{m}$  でありうる。ポリアミドは、場合によっては、例えば触媒、安定剤または顔料のような添加剤を含有しうる。適当なポリアミドを製造するための方法は、公知である(ヴィーヴェック/ミューラー (R. Vieweg/A. Müller, プラスチックハンドブック(Kunststoffhandbuch) 第6 巻ポリアミド(C. Hanser Verlag München)1966年第

187 頁; フロイド著(D.E. Floyd)「ポリアミド樹脂(Polyamide Resins)」第2 版(Chapman Hall New York/ London 1966 年第55頁参照) )。

被覆のためのポリアミド粉末の製造は、例えばドイツ特許出願公開第3,510,687 号、第3,510,688 号、第3,510,689 号、第3,510,690 号および第3,510,691 号に記載されている(ヨーロッパ特許出願公開第0,202,393 号、第0,199,000 号、第0,200,853 号第0,200,852 号および第0,202,389 号に対応する)。

使用される弾性ゴム組成物は、下記のものを含有する:

- カルボキシル基または無水物基を含有する弾性ゴム 100 重量部
- 添加剤 10 ないし300 重量部
- 過酸化物加硫剤 1 ないし 10 重量部
- 加硫活性化剤 0.5 ないし 4 重量部
- 軟化剤 0 ないし150 重量部

使用される弾性ゴムは、各種の適当な型の混合物でもよい。好ましくは、EP(D)M- および

NBR-ゴムが使用される。

EPM-ゴムは、公知方法で、チーグラ- ナッタ触媒の存在下に、エチレン25ないし75%およびプロピレン75ないし25%の混合物の重合によって製造される。

EPDM- 弾性ゴムは、類似の方法で、下記のもの、すなわち、  
エチレン25%以上、  
プロピレン25%以上および  
ジエン1 ないし10%、とくに1 ないし3 %  
よりなる混合物の重合によって製造される。このジエンは、共役されてはならない。ビシクロ(2.2.1)ヘプタジエン、ヘキサジエン-1.4、ジシクロペンタジエンおよび特に5-エチリデンノルボルネンが好ましい。

EP(D)M- ゴムのカルボキシル化は、例えば、公知の方法で、場合によってはラジカル開始剤の存在下に、例えばマレイン酸またはマレイン酸無水物(MSA) のような不飽和酸または酸誘導体を配合することによって行われる。適当な製

造方法は、例えば米国特許第4,010,223 に記載されている。

そのようなカルボキシル化されたEPM-ゴムは、例えば、エクソン社(EXXON) からエクセロール(EXXELOR<sup>®</sup>) の商品名で製造される。例えば、ブナウエルケン・ヒュルス社(Bunawerken Huls GmbH, D-4370 Marl)のマレイン酸無水物で変性されたBUNA<sup>®</sup> AP (商品名:"ベスタミド(BESTAMID X 4496)"が適当なEPDM- ゴムであることが判った。

ニトリル- ゴム(NBR) は、よく知られているようにブタジエン50ないし80重量%およびアクリルニトリル50ないし20重量%の共重合によって製造される。特別な変性によってカルボキシル基を含有するニトリルゴムが形成される。ここでは、ブタジエン、アクリルニトリルおよびアクリル酸、メタクリル酸またはソルビン酸が重要である。

そのような混合物の加硫物は、高い引っ張り強度、すぐれた弾性および極めて優れた摩擦抵

抗によって卓越している。ニトリルゴムにとって典型的な耐油・および耐溶剤抵抗性は、不変のままである。

適当なカルボキシル化NBR-ゴムは、例えば、グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバー・カンパニー社(GOODYEAR TIRE & RUBBER Company, Akron, Ohio, USA)より商品名ケミグム(CHEMIGUM<sup>®</sup> NX 775)またはグッドリッチ社(BF GOODRICH, NV, Arnheim)により商品名ハイカー(HYCAR<sup>®</sup> 1472)として製造されている。

添加剤としては、例えば煤、ケイ酸、ケイ酸塩および炭酸カルシウムならびに酸化亜鉛およびステアリン酸のようなすべてのEP(D)M-およびNBR-ゴムにとって通常の充填物質が適当である。

適当な軟化剤は、特に鉱油またはエステルおよびエーテルのような合成の軟化剤である。その場合、EP(D)M-ゴムの場合には、好ましくは鉱油、特にナフテン油が使用される。軟化剤の量は弾性ゴム100重量部に関して150重量%、

好ましくは50重量部まででありうる。

適当な過酸化剤加硫剤は、専門家にとってよく知られている過酸化物、例えば2,5-ジメチル-2,5-ビス(第三ブチルペルオキシ)ヘキサン、ジクミルペルオキシド、4,4'-ジ-第三ブチルペルオキシ-n-ブチルバレレート、1,1'-ジ-第三ブチルペルオキシ-3,3,5-トリメチル-シクロヘキサンおよびビス(第三-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゾールである。過酸化物加硫剤を使用するための詳細は、アクゾウ・ヘミー社(Akzo-Chemie)のパンフレット<sup>®</sup>「ラバリー・ケミカル-クロスリンキング-ペルオキシド(Rubbery Chemical-Crosslinking-Peroxides)」から知られる。

加硫活性剤としては、例えば、エチレングリコールジメタクリレート(EDMA)およびトリメチロールプロパンリメタクリレート(TRIM)のようなトリアリルシアヌレート(TAC)およびアクリレートが適当である。好ましくは、TACおよび/またはEDMAが使用される。

複合部材の製造は、好ましくは圧力下に、ポリアミドで被覆された金属と緊密に接触せしめた上記の弾性ゴムの加硫によって行われる。加硫条件は、従来の接着促進剤を用いた場合に適用される条件とそれ自体同一である。好ましくは、加硫は、140ないし200℃、特に150ないし180℃の温度において5ないし10分間に実施される。

金属およびゴムよりなる典型的な複合部材は、例えば、ゴムで被覆されたローラー、シーリング材、フランジ、緩衝材、スプリング部材、振動減衰材、金属補強ゴム材、カップリング-およびブレーキディスクである。そのような構造部材の特別な利点は、腐食性の媒質、特に腐食性の塩に対するそれらの抵抗性である。

#### 〔実施例〕

以下の実施例によって本発明を更に説明する。その際、以下の物質が使用される:

エクセロール<sup>®</sup> (EXXELOR<sup>®</sup>) VA1803 は、エクソン社(Exxon Chemicals, Wilmington, Delaware,

USA)のマレイン酸無水物で変性されたEPM-ゴムである。この製品の性質は、1988年3月1日付けの技術文書<sup>®</sup>EXXELOR VA<sup>®</sup>に記載されている。

ZnOは、グリロ・ウェルケ社(Grillo-Werke AG, D-3380 Goslar)の亜鉛華(Rotsiegel)の名称で示されている。

グルカシル<sup>®</sup> (VULKASIL<sup>®</sup>) C は、バイエル社(Bayer AG, D-5090 Leverkusen)から得られる高活性ケイ酸である。

シルコソル<sup>®</sup> (CIRCOSOL<sup>®</sup> 4240) は、サン・オイル社(Sun Oil, Antwerp)の主としてナフテン系の鉱油である。

グルカノックス<sup>®</sup> (VULKANOX<sup>®</sup>) HSは、バイエル社(Bayer AG, D-5090 Leverkusen)の老化防止剤である。それは、2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンである。

パーカドックス<sup>®</sup> (PERKADOX<sup>®</sup>) 14/40およびBC40は、アクゾウ・ヘミー社(Akzo-Chemie, 3800 AZ)製の過酸化物である。

TAC (トリアリルシアヌレート) およびEDMA

(エチレングリコールジメタクリレート)は、デグッサ社(Degussa, D-6450 Hanau)の製品である。

ヘミグム<sup>®</sup>(CHEMIGUM<sup>®</sup>) NX775 は、グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバー社(Goodyear Tire and Rubber, Akron, Ohio, USA)製のカルボキシル基含有NBR-ゴムである。この製品の性質は、製品説明書(CHEMIGUM<sup>®</sup> NX775)に記載されている。

例1(カルボキシル化EPH-ゴムを用いたもの)

1mmの厚さの鋼板を加熱炉内において400℃に10分間加熱し、そしてそれを流動床において10秒間浸漬する。そこには商品名ヴェストシント<sup>®</sup>(VESTOSINT<sup>®</sup>)1101の市販の塗装用粉末を滴たしてある。被覆された鋼板を冷却させる。ポリアミドで被覆された鋼板を4mmの幅を隔て置き、この部分の接着を防ぐために、テフロンフィルムを有する第三の板で覆いそして鋼板および分離フィルムを下記のもの、すなわち、

エクセロール<sup>®</sup> VA1803 100部

ZnO 5部  
 ヴルカシル<sup>®</sup> C 60部  
 シルコソル<sup>®</sup> 4240 40部  
 ヴルカノックス<sup>®</sup> HS 2部  
 バーカドックス<sup>®</sup> 14/40 7.5部  
 TAC 3部

よりなる膜で覆いそしてこの複合物を170℃および200バールにおいて20分間プレスする。金属およびゴムは、この処理の後においてはゴムの凝集力破壊によってのみ互いに分離される。

例2(カルボキシル化されたNBR-ゴムを用いたもの)

例1を繰り返すが、但し他のゴム混合物を用いる:

ケミグム<sup>®</sup> NX 775 100部  
 ステアリン酸 1部  
 ヴルカシル<sup>®</sup> C 40部  
 バーカドックス<sup>®</sup> BC 40 3部  
 活性化剤 EDMA 0.5部

この複合体においてもゴムおよび金属は、ゴ

ムにおける凝集力破壊によってのみ互いに分離される。

代理人 江崎光好  
 (ほか3名)

## 手続補正書

平成2年12月27日

特許庁長官 植松 敏 殿

### 1. 事件の表示

平成2年特許願第270642号

### 2. 発明の名称

金属およびゴムよりなる複合部材ならびにそれらの製造方法

### 3. 補正をする者

事件との関係 出願人

名称 ヒュールス・アクチエンゲゼルシャフト

### 4. 代理人

住所 番105東京都港区虎ノ門二丁目8番1号  
 (虎の門電気ビル)

(電話03(502)1476(代表))

氏名 弁理士(4013)江崎光好  
 (ほか1名)

### 5. 補正の対象

(1) 明細書の全文

### 6. 補正の内容

(1) 明細書全文を別紙の通り補正致します。

(発明の名称は変更なし)

明 細 書

1. 発明の名称

金属およびゴムよりなる複合部材ならびにそれらの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 下記の各成分:

I. 金属;

II. 接着促進性ポリアミド層および

III. カルボキシル基または無水物基を含有する弾性ゴム100重量部、

- 添加剤10ないし300重量部、

- 過酸化合物加硫剤1ないし10重量部、

- 加硫活性化剤0.5ないし4重量部および

- 軟化剤0ないし150重量部、

よりなる弾性ゴム混合物の加硫によって得られたゴム、

よりなる複合部材。

2. I. 金属部分がポリアミドで被覆され;

II. 次いで弾性ゴム混合物の加硫がポリアミドで被覆された金属との緊密な接触の下に行

互いに堅く結合されている建築部材を製造するためには、今日の技術水準によれば、次のとおりに行われる:

1. 金属成分を、例えば、鑄造、プレス、切削または引き抜きによって成形する。

2. 金属成分の表面を、例えば、脱脂、砂吹き、真鍮メッキまたはリン酸塩処理によって処理する。

3. プライマーを、例えば芳香族化合物または塩素化炭化水素中の溶液から適用する。

4. 溶剤を、蒸発によって除去する。

5. 接着促進剤を、溶液から例えば芳香族化合物または塩素化炭化水素中の溶液から適用する。

6. 溶剤を、蒸発によって除去する。

7. そのようにして前処理された金属表面上に弾性ゴムを適用しそして加硫する。

金属および弾性ゴムまたはゴムの間の接着を促進する物質は、例えば、クレーマン(W. Klee-mann) 著「弾性加工のための混合物(Mischungen

われる、

ことを特徴とする請求項1に記載の複合部材の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、少なくともそれぞれ金属成分およびゴム成分よりなり、そして接着性ポリアミド層を有する複合部材ならびにそのような部材の製造方法に関する。

(従来の技術)

単一の材料は、対象から要求されるすべての性質に常に寄与するというわけではないことはよく知られている。例えば、高い強度、曲げ強さまたは硬度を一方においてそしてすぐれた振動減衰性、柔軟性または研磨強さを他方において兼備され得ない。一つの物体がこれらの諸性質を兼ね備えるべきであるならば、その時は数種の工作材料よりなる複合物が使用される。

この場合には、金属およびゴムを使用することが必要とされる。成分たる金属およびゴムが

für die Elastverarbeitung, Leipzig, 1982)

ならびに「ゴム工業のためのバイエル-ポケットブック(Bayer-Taschenbuch für die Gummi-Industrie, 1963)ならびに特に商品名「ケモシル(Chemosil)」の下にヘンケル社(Henkel KGaA)の社内刊行物に記載されている。

公知の諸方法は、種々の理由から改良の余地がある:

1. それらは、多くの加工工程よりなることから生ずるように煩雑である。

2. それらは、環境汚染および作業場における健康に対する危険に関して考慮を要する: 溶剤は、無害ではなくそして廃棄しなければならない。

3. 処理された金属成分の貯蔵可能性は、限られている。

4. 工程は、自動化されえない。

(発明が解決しようとする問題点)

この度、本発明者らは、一定の弾性ゴム組成物と接触せしめるに先立って金属表面をそれ自



体公知の方法でポリアミドで被覆するならば、通常の接着促進剤およびプライマーを有利に省略しうることを見出した。

ポリアミドは、静電粉末塗装によるかまたは流動浸せきの方法によって適用される。ラッカーの形のポリアミドまたは押し出し被覆によって適用することも可能であるが、この方法はあまり有利ではない。適当な粉末塗装方法は、例えばヒュルス社 (Hüls AG, D-4370 Marl) の1987年11月の技術文書No.5215 においてフェルトマン (R. Feldmann) によって記載されている。被覆方法は、従来腐食に対して金属表面を保護するために用いられた；弾性ゴムに対する接着促進剤としての使用は、従来記載されているように新規である。

金属と弾性ゴムまたはゴムとの間の接着促進剤としてポリアミドを使用することは、従来の方法に比較して一連の利点を提供する：

1. 溶剤を使用しないので、生態学的ならびに衛生学的問題が生じない。

定された) m-クレゾール中における比粘度を有するPA12が特に好ましい。ポリアミドは、粉末として使用される。粒子の直径は、200  $\mu$ m まででありうる。ポリアミドは、場合によっては、例えば触媒、安定剤または顔料のような添加剤を含有しうる。適当なポリアミドを製造するための方法は、公知である (ヴィーヴェック/ミューラー (R. Vieweg/A. Müller, プラスチックハンドブック (Kunststoffhandbuch) 第6巻ポリアミド (C. Hanser Verlag München) 1966年第187頁；フロイド著 (D.E. Floyd) 「ポリアミド樹脂 (Polyamide Resins)」第2版 (Chapman Hall New York/ London 1966 年第55頁参照) ) 。

被覆のためのポリアミド粉末の製造は、例えばドイツ特許出願公開第3,510,687号、第3,510,688号、第3,510,689号、第3,510,690号および第3,510,691号に記載されている (ヨーロッパ特許出願公開第0,202,393号、第0,199,000号、第0,200,853号第0,200,852号および第0,202,389号に対応する) 。

2. 接着促進性ポリアミドによって処理された金属部材は、實際上無条件に貯蔵しうる。

3. 工程は自動化されうる。

本発明による方法にとっては、下記の弾性ゴムが使用される。これらの弾性ゴムは、過酸化物または他の遊離基として作用しうる添加剤が使用されなければならない。硫黄または硫黄消費物を基礎とした加硫剤単独では、この方法に適さない。

金属成分としては、好ましくは銅よりなる工作材料が使用されるが、鉄またはアルミニウムまたは真鍮のような非鉄金属もまた使用されうる。表面は、例えば、脱脂、砂吹きまたはリン酸塩処理によって前処理されうる。ポリアミド粉末被覆においてしばしば必要と考えられるプライマーはここでは不必要である。

ポリアミド (PA) としては、好ましくはPA 1012、PA 11、PA 12 およびPA 1212 が使用される。1.4 ないし2.0、好ましくは1.5 ないし1.7 の (DIN 53727に記載された条件に従って測

使用される弾性ゴム組成物は、下記のものを含有する：

- カルボキシ基または無水物基を含有する弾性ゴム 100 重量部
- 添加剤 10 ないし300 重量部
- 過酸化物加硫剤 1 ないし 10 重量部
- 加硫活性化剤 0.5 ないし 4 重量部
- 軟化剤 0 ないし150 重量部

使用される弾性ゴムは、各種の適当な型の混合物でもよい。好ましくは、EP(D)M- およびNBR-ゴムが使用される。

EPM-ゴムは、公知方法で、チーグラ- ナック触媒の存在下に、エチレン25ないし75%およびプロピレン75ないし25%の混合物の重合によって製造される。

EPDM- 弾性ゴムは、類似の方法で、下記のもの、すなわち、  
エチレン25%以上、  
プロピレン25%以上および  
ジエン1 ないし10%、とくに1 ないし3 %

よりなる混合物の重合によって製造される。このジエンは、共役されていない。ビシクロ(2.2.1)ヘプタジエン、ヘキサジエン-1.4、ジシクロペンタジエンおよび特に5-エチリデンノルボルネンが好ましい。

EP(D)M-ゴムのカルボキシル化は、例えば、公知の方法で、場合によってはラジカル開始剤の存在下に、例えばマレイン酸またはマレイン酸無水物(MSA)のような不飽和酸または酸誘導体を配合することによって行われる。適当な製造方法は、例えば米国特許第4,010,223号に記載されている。

そのようなカルボキシル化されたEPM-ゴムは、例えば、エクソン社(EXXON)からエクセロール(EXXELOR®)の商品名で製造されている。例えば、ブナウェルケン・ヒュルス社(Bunawerken Hüls GmbH, D-4370 Marl)のマレイン酸無水物で変性されたBUNA® AP〔商品名: "ベスタミド(BESTAMID X 4496)"が適当なEPDM-ゴムであることが判った。

添加剤としては、例えば煤、ケイ酸、ケイ酸塩および炭酸カルシウムならびに酸化亜鉛およびステアリン酸のようなすべてのEP(D)M-およびNBR-ゴムにとって通常の充填物質が適当である。

適当な軟化剤は、特に鉱油またはエステルおよびエーテルのような合成の軟化剤である。その場合、EP(D)M-ゴムの場合には、好ましくは鉱油、特にナフテン油が使用される。軟化剤の量は弾性ゴム100重量部に関して150重量%、好ましくは50重量部まででありうる。

適当な過酸化剤加硫剤は、専門家にとってよく知られている過酸化物、例えば2,5-ジメチル-2,5-ビス(第三ブチルペルオキシ)ヘキサン、ジキシルペルオキシド、4,4'-ジ-第三ブチルペルオキシ-n-ブチルペレレート、1,1'-ジ-第三-ブチルペルオキシ-3,3,5-トリメチル-シクロヘキサンおよびビス(第三-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゾールである。過酸化剤加硫剤を使用するための詳細は、アクゾウ-

ニトリル-ゴム(NBR)は、よく知られているようにブタジエン50ないし80重量%およびアクリルニトリル50ないし20重量%の共重合によって製造される。特別な変性によってカルボキシル基を含有するニトリルゴムが形成される。ここでは、ブタジエン、アクリルニトリルおよびアクリル酸、メタクリル酸またはソルビン酸が重要である。

そのような混合物の加硫物は、高い引っ張り強度、すぐれた弾性および極めて優れた摩擦抵抗によって卓越している。ニトリルゴムにとって典型的な耐油-および耐溶剤抵抗性は、不変のままである。

適当なカルボキシル化NBR-ゴムは、例えば、グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバー・カンパニー社(GOODYEAR TIRE & RUBBER Company, Akron, Ohio, USA)より商品名ケミグム(CHEMI-GUM® NX 775)またはグッドリッチ社(BF GOODRICH, NV, Arnheim)により商品名ハイカー(HYCAR® 1472)として製造されている。

ヘミー社(Akzo-Chemie)のパンフレット®ラバリー・ケミカル・クロスリンキング・ペルオキシド(Rubbery Chemical-Crosslinking-Per-oxides)®から知られる。

加硫活性剤としては、例えば、トリアリルシアスレート(TAC)およびエチレングリコールジメタクリレート(EDMA)およびトリメチロールプロパントリメタクリレート(TRIM)のようなアクリレートが適当である。好ましくは、TACおよび/またはEDMAが使用される。

複合部材の製造は、好ましくは圧力下に、ポリアミドで被覆された金属と緊密に接触せしめた上記の弾性ゴムの加硫によって行われる。加硫条件は、従来の接着促進剤を用いた場合に適用される条件とそれ自体同一である。好ましくは、加硫は、140ないし200℃、特に150ないし180℃の温度において5ないし10分間に実施される。

金属およびゴムよりなる典型的な複合部材は、例えば、ゴムで被覆されたローラー、シーリン

グ材、フランジ、緩衝材、スプリング部材、振動減衰材、金属補強ゴム材、カップリング、およびブレーキディスクである。そのような構造部材の特別な利点は、腐食性の媒質、特に腐食性の塩に対するそれらの抵抗性である。

#### 〔実施例〕

以下の実施例によって本発明を更に説明する。その際、以下の物質が使用される：

エクセロール® (EXXELOR®) VA1803 は、エクソン社 (Exxon Chemicals, Wilmington, Delaware, USA) のマレイン酸無水物で変性された EPM-ゴムである。この製品の性質は、1988年3月1日付けの技術文書 "EXXELOR VA" に記載されている。

ZnO は、グリロ・ウェルケ社 (Grillo-Werke AG, D-3380 Goslar) の亜鉛華、赤封印 (Rotsiegel) の名称で示されている。

グルカシル® (VULKASIL®) C は、バイエル社 (Bayer AG, D-5090 Leverkusen) から得られる高活性ケイ酸である。

シルコソル® (CIRCOSOL® 4240) は、サン・

オイル社 (Sun Oil, Antwerp) の主としてナフテン系の鉱油である。

グルカノックス® (VULKANOX®) HS は、バイエル社 (Bayer AG, D-5090 Leverkusen) の老化防止剤である。それは、2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンである。

パーカドックス® (PERKADOX®) 14/40 および BC40 は、アクゾー・ヘミー社 (Akzo-Chemie, 3800 AZ-Amersfoort) 製の過酸化物である。

TAC (トリアリルシアヌレート) および EDMA (エチレングリコールジメタクリレート) は、デグッサ社 (Degussa, D-6450 Hanau) の製品である。

ヘミグム® (CHEMIGUM®) NX775 は、グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバー社 (Goodyear Tire and Rubber, Akron, Ohio, USA) 製のカルボキシル基含有 NBR-ゴムである。この製品の性質は、製品説明書 (CHEMIGUM® NX775) に記載されている。

例 1 (カルボキシル化 EPM-ゴムを用いたもの)

1 mm の厚さの鋼板を加熱炉内において 400 °C に 10 分間加熱し、そしてそれを流動床において 10 秒間浸漬する。そこには商品名 ヴェストシン T® (VESTOSINT®) 1101 の市販の塗装用粉末を滴たしてある。被覆された鋼板を冷却させる。ポリアミドで被覆された鋼板を 4 mm の幅を隔てて置き、この部分の接着を防ぐために、テフロンフィルムを有する第三の板で覆いそして鋼板および分離フィルムを下記のもの、すなわち、

エクセロール® VA1803	100 部
ZnO	5 部
グルカシル® C	60 部
シルコソル® 4240	40 部
グルカノックス® HS	2 部
パーカドックス® 14/40	7.5 部
TAC	3 部

よりなる膜で覆いそしてこの複合物を 170 °C および 200 °C において 20 分間プレスする。金属およびゴムは、この処理の後においてはゴムの凝集力破壊によってのみ互いに分離される。

例 2 (カルボキシル化された NBR-ゴムを用いたもの)

例 1 を繰り返すが、但し他のゴム混合物を用いる：

ケミグム® NX 775	100 部
ステアリン酸	1 部
グルカシル® C	40 部
パーカドックス® BC 40	3 部
活性化剤 EDMA	0.5 部

この複合体においてもゴムおよび金属は、ゴムにおける凝集力破壊によってのみ互いに分離される。

本発明は、特許請求の範囲に記載された複合部材ならびにそれらの製造方法を発明の要旨とするものであるが、その実施の態様として下記事項を包含するものである：

1. ポリアミドが系列：PA1012、PA11、PA12 および PA1212 より選択されたものである請求項 1 に記載の複合部材。
2. ポリアミドが 1.4 ないし 2.0、好ましくは 1.5

ないし1.7の比粘度を有するPA12である上記1項に記載の複合部材。

3. カルボキシル基または無水物基を含有する弾性ゴムがカルボキシル化されたEPH-、EPDM- および/ またはNBR-ゴムである請求項1 または上記1 または2 項記載の複合部材。

代理人 江 崎 光 好  
(ほか3名)